Über die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Terephthalaldehyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

ACAD
LINGUIST
BIBL.

vorgelegt von

Romano Bardelli
aus Slatina.

Halle a. S. 1910.

Referent: Prof. Dr. **Vorländer.**

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1910.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N. 39, Schulzendorferstr. 26.

Meinem lieben Vater

und dem Andenken

meiner lieben Mutter!

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung und ein Vergleich der drei Phthalaldehyde in ihrer Wirkung gegen Grignardsches Reagens 7

Herstellung des Ausgangsmaterials 17

Reaktion mit:

Methylmagnesiumjodid 22

Äthylmagnesiumbromid 35

Phenylmagnesiumbromid 45

p-Tolylmagnesiumbromid 54

α-Naphthylmagnesiumbromid 55

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544701_0003

Einleitung.

Bei der Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Aldehyde ergeben sich nach der Spaltung der additionellen Verbindungen mit Wasser im allgemeinen sekundäre Alkohole[1]).

Nur der Formaldehyd gibt in Form des Trioxymethylens angewendet, primäre Alkohole[2]).

In einem bis jetzt vereinzelt gebliebenen Falle[3]) ist es gelungen, die .CHO-Gruppe in $.CH:(CH_3)_2$ zu verwandeln und zwar durch Anwendung eines Überschusses von Methylmagnesiumbromid und Erhitzen auf höhere Temperatur. Dieser Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch zwei Kohlenwasserstoffreste ist bei Carbonsäuren, Lactonen usw. schon häufiger beobachtet worden, jedoch keineswegs bei Aldehyden allgemein erreichbar, sondern bei diesen tritt gleichsam nur eine Addition von Wasserstoff und Alkyl unter Aufrichtung des Sauerstoffatoms ein:

$$—CO— \longrightarrow —C(OH).R— .$$

Im übrigen können die Aldehyde sowohl der aliphatischen, wie der aromatischen Reihe angehören, sie können ferner neben der .CHO-Gruppe andere

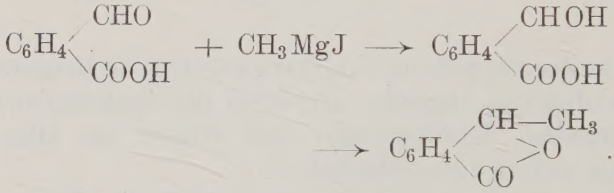
---

[1]) Grignard, Compt. rend. **130**, 1322 usw.

[2]) Grignard u. Tissier, Compt. rend. **134**, 107; Bull. (3) **29**, 953.

[3]) F. u. L. Sachs, Ber. **38**, 517.

Substituenten enthalten, die dann unter Umständen mit dem Grignardschen Reagens ebenfalls in Reaktion treten, oder, falls sie dazu nicht befähigt sind, intakt bleiben und den zugehörigen, substituierten, sekundären Alkohol geben. So erhielten Simonis, Marben und Mermod[1]) aus *o*- bezw. γ-Aldehydosäuren γ-Oxysäuren, die unter Wasserabspaltung leicht in Lactone übergingen, z. B.



Im Anschluß an diese Arbeiten hat Simonis dann gemeinsam mit Nelken und mit Hänsel auch aromatische Dialdehyde der Einwirkung von Grignardschem Reagens unterworfen und zwar hat Nelken den *o*-Phthalaldehyd untersucht und Hänsel den *m*-Phthalaldehyd.

Herr Prof. Dr. Simonis veranlaßte mich nun, gleichzeitig mit obigen Versuchen bezw. in Ergänzung derselben die Untersuchungen des Terephthalaldehyds auszuführen.

Meine Resultate sind in der vorliegenden Arbeit niedergelegt.

Aus gefälligen Privatmitteilungen der Herren Nelken und Hänsel konnte ich ersehen, daß meine Befunde von denjenigen dieser Herren in mancher Beziehung abwichen.

Nachdem mittlerweile die Ergebnisse bezgl. der Einwirkung des Orthophthalaldehyds[2]) und Isophthal-

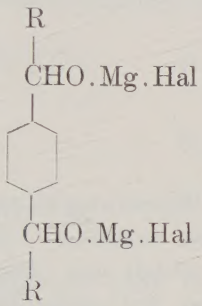
---

[1]) Ber. **38**, 3981; **39**, 897 u. Inaug.-Diss. Marben bezw. Mermod, Berlin 1906.

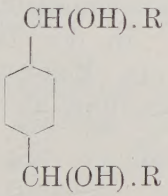
[2]) Nelken, Ber. **41**, 986 u. Inaug.-Diss., Münster 1909.

aldehyds[1]) schon vorliegen, ist es möglich, die drei Phthalaldehyde in ihrer Wirkung gegen Grignardsches Reagens einem Vergleich zu unterziehen.

Die Organo-Magnesium-Verbindungen wirken auf Terephthalaldehyd in normaler Weise ein, derart, daß beide Aldehydgruppen in gleicher Weise angegriffen werden; so gibt der Terephthalaldehyd bei der Einwirkung von Grignardschem Reagens die additionellen Verbindungen:



welche sich bei der Spaltung mit Wasser zu den Dioxyverbindungen:



umsetzen.

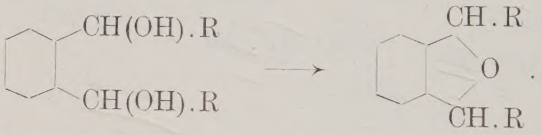
Wie aus den schon erwähnten Publikationen von Simonis und Mitarbeitern zu ersehen ist, zeigten die dort entstandenen sekundären Alkohole große Neigung, Wasser abzuspalten. An dem auf S. 8 angeführten Beispiele der Bildung des Methylphthalids aus Phthalaldehydsäure ersieht man, daß die aus *o*-Aldehydosäuren erhaltenen *o*-Oxysäuren unter Wasserabspaltung

[1]) Hänsel, Inaug.-Diss., Berlin 1909.

in Lactone übergingen. Die Wasserabspaltung findet also hierbei unter Ringbildung statt.

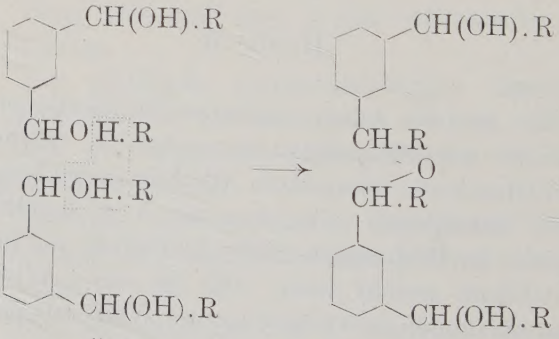
Auch die bei der Einwirkung von Grignardschem Reagens auf aromatische Dialdehyde entstehenden Dioxyverbindungen besitzen die Fähigkeit, Wasserabspaltungsprodukte zu geben, aber in ganz verschiedener Weise.

So erhielten Simonis und Nelken aus *o*-Phthalaldehyd Dioxyverbindungen, welche bei der Vakuumdestillation unter Ringschluß Wasser abspalteten:



Diese Art der Wasserabspaltung ist mit obiger vergleichbar und es entstehen Dialkyl-„phthalane".

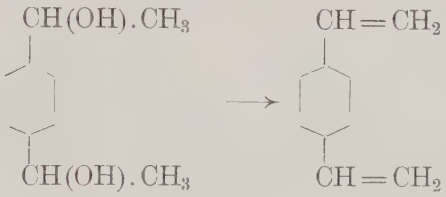
Auch Hänsel erhielt mit dem Isophthalaldehyd *m*-Dioxyverbindungen, die starke Neigung zur Wasserabspaltung zeigten. Da hier aber die Seitenketten die Meta-Stellung einnehmen, so war eine Phthalanbildung, d. h. eine Wasserabspaltung unter Ringschluß nicht zu erwarten. In der Tat spaltete sich bei diesen Produkten ein Molekül Wasser aus zwei Molekülen Dioxyverbindung ab:



d. h. unter Ätherbildung.

Klages, Hell und Mitarbeiter[1]) haben gezeigt, daß die Gruppe .CH(OH).R öfter Wasser abspaltet unter Bildung von ungesättigten Verbindungen.

Eine Wasserabspaltung in diesem Sinne wurde weder bei den *o*- noch bei den *m*-Phthalaldehydverbindungen auf direkte Weise ermöglicht. Bei meinen Versuchen mit dem Terephthalaldehyd dagegen zeigten verschiedene Produkte die Neigung, in dieser Weise Wasser abzuspalten und bei einfacher Vakuumdestillation in ungesättigte Verbindungen überzugehen:



Man kann demnach kurz zusammenfassen, daß die aus *o*-Phthalaldehyd erhaltenen Dioxyprodukte Wasser abspalten unter Ring-(Phthalan-)bildung, die aus *m*-Phthalaldehyd erhaltenen unter Ätherbildung und die aus *p*-Phthalaldehyd erhaltenen unter Styrolbildung.

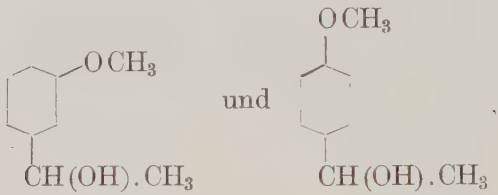
Bei der Wasserabspaltung der *o*- und *m*-Verbindungen erhielt man also stets noch sauerstoffhaltige, gesättigte Verbindungen, während ich aus den *p*-Dioxyprodukten sauerstofffreie, ungesättigte Verbindungen erhielt.

Ein weiterer Unterschied konnte insofern festgestellt werden, als die *o*- und *m*-Verbindungen im Vakuum wenigstens zum Teil ohne Wasserabspaltung destilliert werden konnten, während bei meinen *p*-Ver-

[1]) Klages u. Mitarbeiter, Ber. **37**, 649, 924, 1447, 1715, 1721; Hell u. Mitarbeiter, Ber. **37**, 225, 453, 872, 1128, 1429.

bindungen dies nicht möglich war. Entweder destillierten die Produkte überhaupt nicht und gaben Zersetzung und Verkohlung, oder es findet gleichzeitig eine Wasserabspaltung statt.

Ähnliches beobachtete Hell[1]) bei den Methoxylcarbinolen, z. B. bei



wo sich das *m*-Produkt destillieren ließ, das *p*-Produkt aber sofort Wasser abgab.

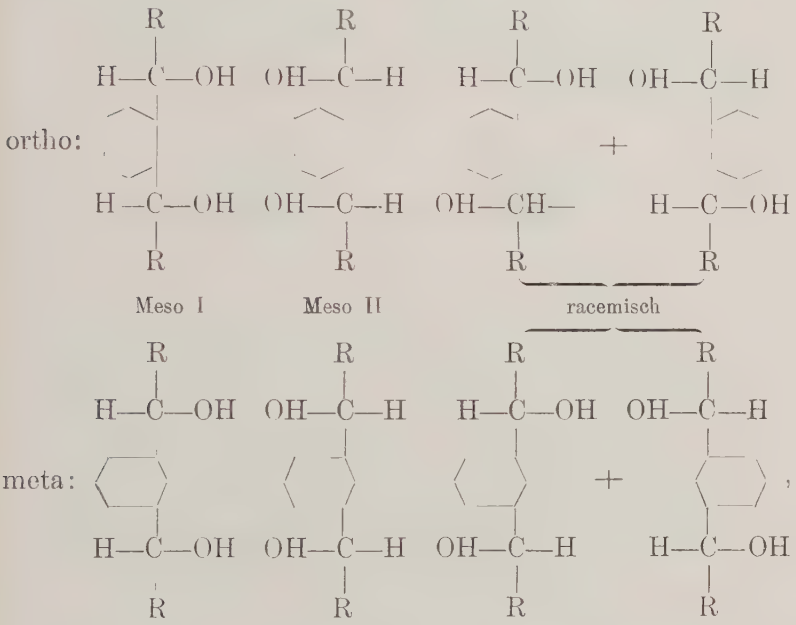
Wie in der vorliegenden Arbeit, am deutlichsten bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Terephthalaldehyd (S. 37), zu ersehen ist, erhielt ich im allgemeinen durch Einwirkung von Grignardschem Reagens auf diesen Aldehyd nicht ein einziges Dioxyprodukt, sondern gleichzeitig verschiedene Isomere derselben Formel. Der Unterschied derselben kann nur auf Stereoisomerie beruhen.

In der Tat besitzen diese Dioxyverbindungen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, sind also dadurch zur Bildung isomerer Formen befähigt.

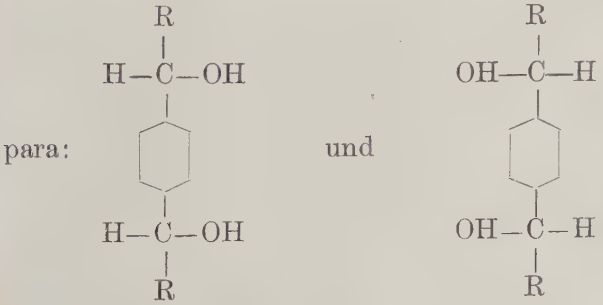
Hier ist zunächst wiederum ein Unterschied hervorzuheben zwischen den *o*- und *m*-Dioxyverbindungen einerseits und den *p*-Dioxyverbindungen andererseits. Während nämlich bei den ersteren drei inaktive Formen denkbar sind: zwei Meso- und ein Racem-Körper, die nach den gebräuchlichen Pro-

[1]) Hell, Ber. **37**, 225, 230, 453, 1429, 4188.

jektionsformeln sich durch folgende Schemata veranschaulichen lassen:

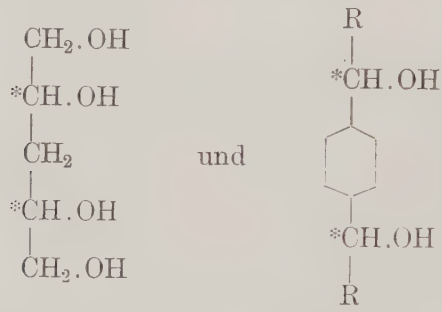


sind bei den *p*-Verbindungen nur eine Meso- und eine Racem-Verbindung möglich, da die zwei Formeln



durch einfache Drehung um 180° aufeinanderfallen.

Die *p*-Dioxyverbindungen sind also nicht mehr wie die *o*- und *m*-Produkte mit den Pentiten[1]) vergleichbar, sondern nur mit dem Tetraoxypentan, welches wie der Erythrit nur einen Meso- und einen Racem-Körper bilden kann:



(Tetraoxypentan) (*p*-Dioxyalkylverbindung).

Theoretisch gibt es also:

I. Meso-*p*-Dioxyverbindungen,
II. *d*+*l*-*p*- „ „
III. *d*-*p*- „ „
IV. *l*-*p*- „ „

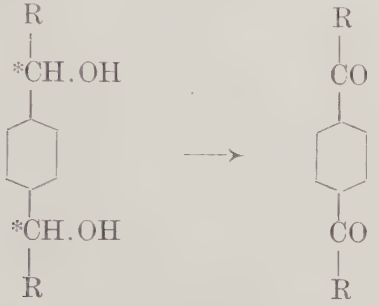
Da durch Synthese im allgemeinen keine[2]) aktiven Verbindungen entstehen, so war vorauszusehen, daß bei der Herstellung obiger Glykole nur zwei und zwar die beiden ersten Formen erhalten werden.

In der Tat konnten beispielsweise bei dem *p*-Dioxypropylbenzol die zwei erwarteten Formen getrennt erhalten und untersucht werden. Beide erwiesen sich als optisch inaktiv.

[1]) Nelken, Inaug.-Diss., Münster 1909 (S. 10). Hänsel, Inaug.-Diss., Berlin 1909 (S. 12).

[2]) Siehe S. 15. Mc. Kenzie[1]) . . . usw.

Durch Oxydation der beiden Carbinol- zu Carbonylgruppen



mußten die isomeren Formen I und II identisch werden. In der Tat waren die beiden erhaltenen Diketone absolut identisch (siehe S. 44 des experimentellen Teiles).

Mc. Kenzie[1]) hat gezeigt, daß mittels der Barbier-Grignardschen Reaktion auch direkt optisch aktive Verbindungen (ohne Spaltung) synthetisiert werden können!

Er ließ auf gewisse Ketosäureester mit aktivem Alkoholradikal (*l*-Menthyl und *l*-Bornyl) Magnesiumalkyljodid einwirken, wobei das Keto-Kohlenstoffatom nunmehr auch asymmetrisch wurde. Aber die beiden in Bezug auf dieses Kohlenstoffatom aktiven Glykolsäuren bildeten sich hierbei nicht wie sonst in gleicher Menge, sondern es überwog — vielleicht unter dem Einfluß des aktiven Alkoholradikals — die eine Form, so daß ein aktives Gemisch der substituierten Glykolsäuren resultierte.

In den erhaltenen Dioxyalkylbenzolen wurde die Anwesenheit und Anzahl der OH-Gruppen entweder durch Acetylierung oder mittelst Ersatz derselben durch Brom oder Chlor bewiesen. Die im zweiten Falle

---

[1]) Proc. **22**, 72; Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1613; Soc. **89**, 365.

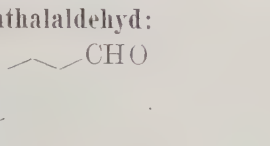
erhaltenen Dihalogenderivate wurden dann durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in ungesättigte Verbindungen übergeführt, die ihrerseits wieder Tetrabromide lieferten.

Ferner sei an dieser Stelle schon erwähnt, daß das *p*-Dioxybenzylbenzol zum *p*-Dibenzoylbenzol oxydiert wurde und dieses Diketon wiederum der Einwirkung von Grignardschem Reagens unterworfen werden konnte, so daß man auf einem Umwege aus Terephthalaldehyd mittels der Barbier-Grignardschen Reaktion einen ditertiären Alkohol erhielt. Wie im übrigen die erhaltenen Verbindungen, die sich als sehr reaktionsfähig erwiesen, weiter verarbeitet und zur Darstellung einer Reihe einfacher neuer Verbindungen benutzt werden konnten, soll, um Wiederholungen zu vermeiden, in dem nun folgenden experimentellen Teil im genetischen Zusammenhang mit der Beschreibung der einzelnen Verbindungen näher erörtert werden.

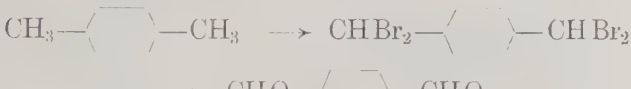
Experimenteller Teil.

A) Herstellung des Ausgangsmaterials.

Terephthalaldehyd:



Der Terephthalaldehyd wurde durch Bromierung des *p*-Xylols[1]) und Verseifung des entstehenden Tetrabromids hergestellt:



Die genaue Angabe der Art und Weise der Bromierung und der Verseifung folgt weiter unten.

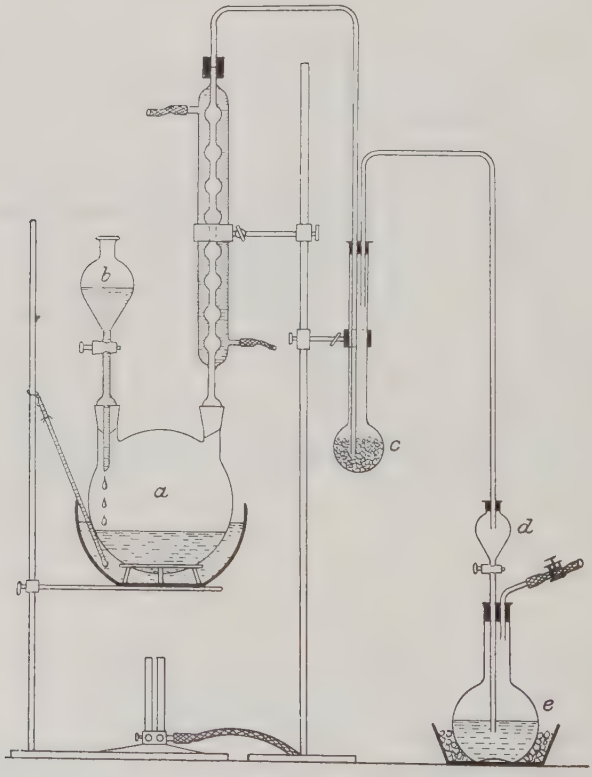
Da der Name „*p*-Tetrabromxylol" nur für eine Verbindung geeignet wäre, welche die Seitenketten des Xylols noch unverändert besitzt, wie $C_6Br_4(CH_3)_2$, so wird in der Folge der Name „Terephthalalbromid" benutzt, der dem „Benzalbromid" ($C_6H_5 . CHBr_2$) nachgebildet ist.

Terephthalalbromid.

Zur Herstellung des Terephthalalbromids wurde ein Apparat nachstehender Form benutzt, welcher

[1]) Thiele u. Günther, Ann. **347**, 107.

zugleich zur Gewinnung von wäßrigen oder Eisessig-Bromwasserstofflösungen diente, die nachher zur Herstellung der in der vorliegenden Arbeit vorhandenen



Bromderivate verwendet wurden. (Seite 40.) Der Apparat besteht aus einem Literkolben (a) mit zwei Tuben. In den einen Tubus ist ein Tropftrichter (b) eingeschliffen, in den anderen ein Rückflußkühler. Letzterer ist oben mit einem Rohr verbunden, welches in einen mit Glasstücken und rotem Phosphor gefüllten Schmelzpunktskolben (c) mündet. Der Tropftrichter (d) bezweckt, das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Kolben (e) zu verhindern. Der Kolben

(a) steht in einer Porzellanschale mit flüssigem Paraffin auf einem Tondreieck.

In diesen vollständig getrockneten Kolben werden 100 g *p*-Xylol eingewogen; der Tropftrichter (b) wird mit 200 ccm reinem Brom beschickt und das Bad auf eine Temperatur von 130 -150° gebracht. Sobald diese Temperatur erreicht ist, läßt man das Brom zutropfen und zwar in zählbarem Tempo — falls die Sonne auf den Kolben scheint, in dünnem Strahle —, so daß alles Brom absorbiert wird. Temperaturschwankungen sind soviel wie möglich zu vermeiden. Ist die Hälfte des Broms zugegeben, steigert man die Temperatur auf 155—165°. Die Reaktion ist beendet, sobald kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Das Reaktionsprodukt wird dann heiß in eine Porzellanschale ausgegossen und erstarrt in dieser sofort.

Der während der Reaktion entweichende Bromwasserstoff geht durch den Kolben (c) hindurch, wo das freie Brom vom roten Phosphor absorbiert wird, in den Kolben (e), wo das Gas entweder in Wasser oder in Eisessig gelöst wird, evtl. unter Kühlung, falls man eine bei 15° oder 0° gesättigte Lösung herzustellen beabsichtigt. Das rohe, durch Bromgehalt rotbraun gefärbte Terephthalalbromid wird nun vorsichtig[1]) fein gepulvert und aus Chloroform wiederholt umkrystallisiert, bis es schöne weiße, bei 169° schmelzende Nadeln bildet, die in Alkohol, Äther und Aceton löslich sind und angenehm riechen.

Die Reaktion dauert bei Sonnenlicht ca. $3^1/_2$ Stunden, bei trübem Wetter ca. 6 Stunden.

Die Ausbeute an reinem Bromprodukt betrug bei den verschiedenen Versuchen 280—300 g aus 100 g *p*-Xylol.

---

[1]) Es greift die Augen an und reizt die Haut.

Analyse:

Ber. für $C_8H_6Br_4$:	Gefunden: I.	II.
Br 75,82	75,69	75,88 %

Terephthalaldehyd.

a) Verseifung mittels konzentrierter Schwefelsäure[1]).

200 g fein gepulvertes Terephthalalbromid, 1000 g konzentrierte Schwefelsäure und 20 g Wasser wurden in einen $1^1/_2$-Liter-Kolben mit durchbohrtem Kork und Steigrohr eingewogen. Der Kolben wird auf dem Sandbad zunächst mit kleiner Flamme erhitzt, dann stärker, jedoch nicht über 120—130°. Damit das Ganze sich nicht zu einer festen Masse zusammenballt, wird der Kolben öfters geschüttelt. Zweckmäßiger ist es, einen Rückflußkühler anzubringen, damit das zur Verseifung erforderliche Wasser nicht vertrieben wird. Man führt die Reaktion weiter, bis das ganze Phthalalbromid unter Entwicklung von Bromwasserstoff- und Bromdämpfen gelöst ist und sich in ein braunes, dickes Öl verwandelt hat. Das Reaktionsprodukt wird vorsichtig in ein großes Becherglas, das zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, gegossen. Der Terephthalaldehyd fällt hierbei flockig aus. Er wird aus siedendem Wasser umkrystallisiert, indem man in einem Rundkolben über freier Flamme erhitzt und heiß filtriert (unter dem Abzug, da sonst die Augen sehr stark angegriffen werden). Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigten die weißen Blättchen den Schmp. 116° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
C 71,64	71,57 %
H 4,47.	4,60 „

[1]) Hönig, M. **9**, 1153.

Die Krystalle sind in braunen Flaschen aufzubewahren, denn bei Tageslicht färben sie sich erst gelb und dann rötlich

Die Ausbeute an Aldehyd ist aber nach dieser Methode sehr schlecht (trotz mehrfacher Wiederholung wurden nie mehr als 9,2 g aus 200 g Terephthalalbromid erhalten), da — wie später bewiesen — die konzentrierte Schwefelsäure einen Teil des während der Reaktion frei werdenden Bromwasserstoffs spaltet und das hierbei gebildete Brom dann einen Teil des Aldehyds zu Säure oxydiert. Deswegen wurde später die Verseifung mittels Kaliumoxalat vorgezogen, obwohl dies nicht so bequem ist und längere Zeit in Anspruch nimmt.

b) Verseifung mittels Kaliumoxalat.

Das Kaliumoxalat spaltet sich beim Erhitzen

$$\begin{matrix} CO\,OK \\ | \\ CO\,OK \end{matrix}$$

und das entstandene K_2CO_3 wirkt dann verseifend:

$$C_6H_4(CHBr_2)_2 + 2\,K_2CO_3 = C_6H_4(CHO)_2 + 4\,KBr + 2\,CO_2.$$

150 g fein gepulvertes Terephthalalbromid werden mit der gleichen Gewichtsmenge ebenfalls fein gepulvertem Kaliumoxalat und 1800 ccm 50-prozentigem Alkohol unter ständigem Rühren am Rückflußkühler solange auf 140° (im Ölbad) erhitzt, bis alles gelöst ist (ca. $5^1/_2$ Stunden).

Nach Beendigung der Reaktion wird der Alkohol abdestilliert. Der zurückbleibenden wäßrigen Lösung werden 270 g Natriumphosphat zugesetzt. Der Aldehyd wird nun mit Wasserdampf überdestilliert. Weil er in Wasser nicht unbedeutend löslich ist, muß man dafür sorgen, daß möglichst wenig Wasser

in die Vorlage gelangt, dadurch, daß man den Kolben zuerst stark erhitzt und dann einen starken, heißen Wasserdampfstrom einleitet. Der Aldehyd kondensiert sich schon im Kühler und aus der Vorlage kann man den größten Teil durch einfaches Abfiltrieren vollkommen rein gewinnen. Durch Ausfällen mit Ammoniak — Bildung von $N_2(CH.C_6H_4.CHO)_3$ —, Aussalzen mit Natriumsulfat, Abfiltrieren und Destillieren mit Schwefelsäure kann man aus dem wäßrigen Destillat noch etwas Aldehyd erhalten. Die Ausbeute an so hergestelltem Aldehyd betrug 27 g aus 150 g Terephthalalbromid, d. h. die Ausbeute ist hier 5-mal größer, wie bei der Verseifung mittels konzentrierter Schwefelsäure.

B) Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Terephthalaldehyd.

1. Reaktion mit Methylmagnesiumjodid.

Ein Rundkolben von 500 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Rückflußkühler wurde vollständig getrocknet und, nachdem in den Kolben 4.2 g trockne Magnesiumspäne, 24.9 g Methyljodid und 40 g absoluter Äther gebracht waren, der Rückflußkühler oben mit einem Chlorcalciumrohr versehen.

Die Reaktion machte sich bald bemerkbar, indem sich eine milchige Trübung zeigte und dann der Äther immer stärker siedete. Um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, wurde der Kolben mit Eis gekühlt. Sobald die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur aufhörte, wurde der Kolben ca. eine halbe Stunde auf einem Wasserbad unter häufigem Schütteln zum leichten Sieden des Äthers erwärmt. War noch etwas Magnesium ungelöst geblieben, so wurden kleine Portionen Äther noch hinzugefügt, bis das

ganze Magnesium in Lösung gegangen war. Das so hergestellte „Grignardsche Reagens" kann in dem mit Kühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben auch mehrere Tage lang aufbewahrt werden. Nur in den Fällen, wo etwas Magnesium noch ungelöst blieb, wurde die Lösung vor dem Gebrauch in einen anderen trocknen Kolben umgegossen.

Nun wurde die Lösung von 6,7 g Terephthalaldehyd in warmem, absolutem Äther zu dem Magnesiumjodmethyl gegossen. Da aber der Terephthalaldehyd aus der warmen Ätherlösung in der Kälte sich leicht wieder ausscheidet, so blieb ein großer Teil desselben in dem Kühler zurück. Dieser wurde durch weiteren Zusatz von kleinen Mengen warmen Äthers hinuntergespült, indem man gleichzeitig an Stelle des kalten Wassers lauwarmes durch den Kühler leitete.

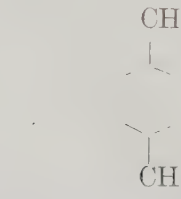
Die Menge des zum Lösen des Aldehyds und zum Spülen des Kühlers gebrauchten Äthers betrug ca. 350 ccm.

Bei der Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Terephthalaldehyd entstand ein gelber Niederschlag, und die Flüssigkeit wurde gelbgrünlich gefärbt. Das Reaktionsgemisch wurde nun ca. eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, über Nacht stehen gelassen und später unter guter Eiskühlung vorsichtig mit kleinen Eisstücken, schließlich mit Eiswasser zersetzt. Hierauf wurden noch 25 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Bei der Zersetzung mit Wasser und Salzsäure löst sich der ganze Niederschlag und die Flüssigkeit besteht nunmehr aus einer unteren wäßrigen, farblosen und einer oberen, ätherischen, gelbgrün gefärbten Schicht. Die ätherische Schicht wurde von der wäßrigen im Scheidetrichter getrennt und letztere mehrmals ausgeäthert. Der größte Teil des Äthers wurde nunmehr

abdestilliert und die konzentrierte Lösung wie folgt behandelt:

Durch Waschen mit Wasser wurde die Salzsäure und durch Schütteln mit Natriumbisulfit das freie Brom sowie eventuell unverändert gebliebener Aldehyd entfernt. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser wurde die Lösung über entwässertem Magnesiumsulfat bis zum nächsten Tage stehen gelassen, dann in einen Fraktionierkolben gegossen. Nach Abdestillieren des Äthers wurden die letzten Spuren desselben im Vakuum abgesaugt. Der Rückstand bestand aus einem braunen, jodhaltigen Öl. Auch nach langem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure und Behandlung mit Silberfluorid[1]) war das Öl noch ein wenig halogenhaltig. Dieser Umstand veranlaßte mich übrigens, bei dem nächsten Versuche (S. 35 usw.) statt Jodalkyl stets Bromalkyl zu verwenden, da das Brom viel leichter zu entfernen ist.

p-Di-α-oxyäthylbenzol[2]),

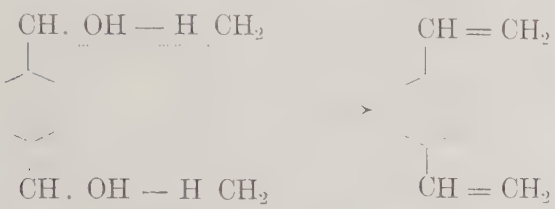


Das durch Einwirkung von Magnesiumjodmethyl erhaltene Öl wurde zur Reinigung für die Analyse versuchsweise der Vakuumdestillation unterworfen,

[1]) Man schüttelt mit einer wäßrigen Silberfluoridlösung, wobei das Jod als Jodsilber ausgeschieden wird.

[2]) Dieser Alkohol wurde von Ingle durch Reduktion einer wäßrigen Lösung des *p*-Diacetylbenzols mit Natriumamalgam im CO_2-Strom auf dem Wasserbad erhalten und als dickflüssiges Öl beschrieben. (Ber. **27**, II, 2527.)

zersetzte sich aber bei dieser Operation unter Wasserabspaltung in dem Sinne:



also unter Bildung einer ungesättigten Verbindung. Das Destillat erwies sich durch Analyse und Eigenschaften als identisch mit dem auf Seite 29—30 beschriebenen *p*-Divinylbenzol. Von einer Reinigung durch Destillation mußte also unter diesen Umständen abgesehen werden.

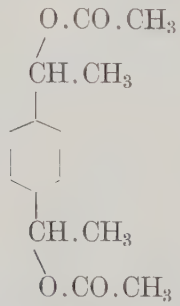
Das Öl ist in Wasser und Ligroin unlöslich, in Äther, Alkohol und Eisessig löslich und zeigt eine Neigung zu krystallisieren. Wenn man nämlich den ganzen Äther abdampft, so bleibt die reine Substanz zwar zunächst als Öl zurück, nach ein- oder zweitägigem Stehen aber scheiden sich schöne, weiße Nadeln (Strahlenbüschel) aus. Diese sind aber nicht vom Öl vollständig zu trennen. Sie zeigten nach dem Aufstreichen auf Ton den Schmp. 108—111°. In diesem krystallisierten Zustande ist die Substanz in Äther schwerer löslich, als in öligem Zustande. Dennoch ist Äther kein Reinigungsmittel zur Abtrennung des Öles, denn wenn die auf Ton getrockneten Krystalle in Äther gelöst werden, bleibt beim vollständigen Entfernen des Lösungsmittels doch wieder ein Öl zurück und erst nach einiger Zeit scheiden sich wieder Krystalle aus. Der Rest des Öles wurde auch nach sehr langem Stehen nicht fest. Die Krystalle und das Öl wurden vier Stunden im Abderhaldenschen Vakuum-Trockenapparat bei 50° getrocknet und dann analysiert. Sie gaben hierbei dieselben Resultate:

I. Öl: 0,1626 g Subst.: 0,4293 g CO_2, 0,1206 g H_2O.
II. Krystalle: 0,1265 g Subst.: 0,3340 g CO_2, 0,0927 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C 72,3	71,93	72,05 %
H 8,4	8,24	8,11 „

Sowohl das Öl wie die Krystalle sind in Wasser und niedrig siedendem Ligroin unlöslich, in Alkohol und Äther löslich. Mittels Kaliumpermanganat ließen sich beide zu Terephthalsäure oxydieren. Ich gehe wohl nicht fehl, wenn ich die krystallisierte und die ölige Verbindung als die beiden isomeren Formen des *p*-Di-*α*-oxyäthylbenzols, die der Theorie nach zu erwarten sind, nämlich die meso- und die racemische Form, anspreche (vergl. S. 14 und 37).

p-Di-*α*-acetoxyäthylbenzol,



Diese Verbindung wurde durch Acetylierung des *p*-Di-*α*-oxyäthylbenzols erhalten. Eine gewogene Menge des letzteren wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben 12 Stunden auf dem Sandbad zum leichten Sieden erhitzt. Dann wurde die Lösung mit Wasser versetzt und die gebildete Essigsäure mit Bariumcarbonat bei Wasserbadtemperatur abgestumpft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen ge-

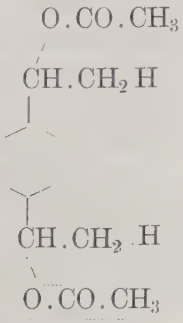
lassen und dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des über Magnesiumsulfat getrockneten Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Das Produkt ging bei 165° unter 10 mm Druck über. Das so erhaltene etwas gefärbte Destillat war in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich, in Ligroin nur in der Hitze und auch dann noch wenig löslich und in Wasser unlöslich.

Analyse:

0,1836 g Subst. gaben 0,4513 g CO_2 und 0,1224 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C 67,20	67,06 %
H 7,20	7,43 „

Da die Ausgangssubstanz (vor der Behandlung mit Essigsäureanhydrid) die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$ (C 72,3, H 8,4 %) zeigte, muß eine Umwandlung derselben vor sich gegangen sein. Da ferner das Öl bei sehr starkem Erhitzen in das *p*-Divinylbenzol[1]) und in Essigsäure



zerfällt (letztere konnte am Geruch erkannt werden), so war dadurch die Acetylierung bewiesen.

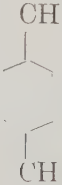
Ein Monoacetylprodukt würde die Werte: $C_{12}H_{16}O_2$ (C 75,0, H 8,33 %) verlangen, welche mit dem

[1]) Siehe S. 29.

gefundenen nicht in Einklang zu bringen waren. Es kann sich demnach nur um das Diacetylprodukt handeln und die Entstehung desselben ist gleichzeitig ein Beweis für das Vorliegen von zwei Hydroxylgruppen in dem Ausgangsmaterial, dem Dioxyäthylbenzol.

Es war deshalb vorauszusehen, daß letzteres unter dem Einflusse von Chlorwasserstoffgas durch Eliminierung der beiden OH-Gruppen eine Dichlorverbindung ergeben mußte. Der Versuch wurde, wie folgt, ausgeführt:

p-Di-*α*-chloräthylbenzol,



Es wurde in der üblichen Weise Kochsalz mit konzentrierter Salzsäure versetzt und hierzu konzentrierte Schwefelsäure zutropfen gelassen. Das entwickelte Salzsäuregas wurde mittels konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und dann in eine auf 0° gekühlte, ätherische Lösung des *p*-Di-*α*-oxyäthylbenzols eingeleitet. Nach ca. 12 Stunden war die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt und fing an stark zu rauchen. Diese Lösung wurde noch einige Zeit in einem kühlen Raum stehen gelassen, dann in Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Der Äther wurde mit Natriumbicarbonat von Salzsäure befreit, mit Glaubersalz getrocknet und im Vakuum ohne zu erwärmen verdunstet. Aus der konzentrierten ätherischen Lösung schieden sich weiße Krystalle von angenehmem Geruch aus. Bei längerem Stehen am Tageslicht ist die Substanz zersetzlich, wie an der Braunfärbung erkannt wurde. Sie ist in Alkohol und Benzol lös-

lich. Ihr Schmelzpunkt ist nicht sehr scharf (s. S. 31) und liegt bei 75—80°. Sie krystallisiert aus Chloroform oder Wasser in weißen Nadeln aus. Die Chlorbestimmung nach Carius gab folgende Resultate:

0,1225 g Subst. gaben 0,1746 g AgCl.

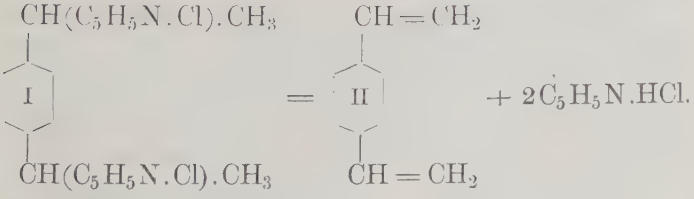
Ber. für $C_{10}H_{12}Cl_2$:	Gefunden:
Cl 35,0	35,26 %

p-Divinylbenzol[1]),

Das *p*-Divinylbenzol wurde durch Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem oben beschriebenen *p*-Di-α-chloräthylbenzol nach der von Klages bei anderen Verbindungen angewandten Methode[2]) erhalten.

5 g *p*-Di-α-chloräthylbenzol wurden mit 4 Mol.-Gew. Pyridin im Schießrohr auf 130° während 4 Stunden erhitzt.

Wenn man den Versuch nicht im geschlossenen Rohr unter Druck ausführt, sondern durch Kochen unter Rückfluß, so bildet sich zunächst ein Zwischenprodukt (I). Beim Arbeiten unter Druck zerfällt dieses in salzsaures Pyridin und Divinylbenzol (II):



[1]) Von Ingle durch Destillation des *p*-Di-α-bromäthylbenzols mit Chinolin dargestellt und als unter gewöhnlichem Druck nicht destillierbare Flüssigkeit (vom wahrscheinlichen Kochpunkt 180°) beschrieben. Ber. **27**, 2528.

[2]) Ber. **36**, 621.

Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, schließlich über entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Verdunsten des Äthers erhielt man ein unter 10 mm Druck bei 72° überdestillierendes Öl von starkem, ausgeprägtem Geruch (nach Pilzen). Mit konzentrierter Schwefelsäure gab es eine intensive, dunkelrote Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser wiederum verschwand.

Das durch Destillation des *p*-Di-oxyäthylbenzols (S. 25) erhaltene Produkt hatte genau dieselben Eigenschaften. Bei der Analyse ergab dies letztere die Zahlen:

0,0593 g Subst. gaben 0.2065 g CO_2 und 0,0419 g H_2O.

Gefunden: C 92,16, H 7,86 %,

und das aus dem Dichlorprodukt hergestellte die Zahlen:

0,1403 g Subst. gaben 0,4755 g CO_2 und 0,0999 g H_2O.

Gefunden: C 92,43, H 7,93 %.

Für $C_{10}H_{10}$ wurden die Zahlen: C 92,3, H 7,7 % berechnet.

Das Vorhandensein von doppelten Bindungen in diesen zwei Verbindungen wurde nach der von Klages angegebenen Methode[1]) bewiesen, indem ein Tropfen des Divinylbenzols in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 4 ccm einer wäßrigen Permanganatlösung (1:500) versetzt wurde. Während bei reinem Alkohol die Zeitdauer bis zur Abscheidung der Braunstein-

[1]) Ber. **35**, 2641.

flocken 5 Minuten beträgt, erfolgte letztere bei der Lösung des Divinylbenzols schon nach 10—12 Sekunden.

Reduktion des *p*-Divinylbenzols.

Nach der von Klages[1]) bezüglich der Reduktion der Styrole aufgestellten Regel sind nur die einer Arylgruppe benachbarten Äthylendoppelbindungen durch Natrium und Alkohol reduzierbar und auch dies nur mit der Einschränkung, daß die Styrole nicht die Gruppierung $Ar.CH:CR_2$ besitzen.

Es ist demnach

$Ar.CH:CH_2$ reduzierbar, ebenso $Ar.\underset{\displaystyle R}{C}:CH_2$, dagegen

$Ar.CH_2.CH:CH.CH_3$ nicht reduzierbar und auch

$Ar.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ nicht reduzierbar.

So hat Klages[2]) auch das Methylpropenylbenzol zu sekundärem Butylbenzol reduziert:

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle CH_3}{C}:CH.CH_3 \longrightarrow C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.CH_3.$$

Meine Versuche gingen nun dahin, zu erkennen, ob obige Regel auch für Aryle mit zwei Seitenketten gültig ist. Im bejahenden Falle mußte das Divinylbenzol, da es zwei einer Arylgruppe benachbarte Äthylendoppelbindungen besitzt, mittels Natrium und Alkohol zu Diäthylbenzol[3]) reduzierbar sein.

---

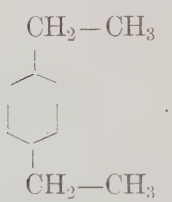
[1]) Klages, Ber. **37**, 2302.

[2]) Klages, Ber. **35**, 2642.

[3]) Diäthylbenzol wurde bis jetzt auf anderen Wegen hergestellt von Fittig, Koenig (Ann. **144**, 285), Aschenbrandt (Ann. **216**, 212), Voßwinkel (Ber. **22**, 315).

Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt:

p-Diäthylbenzol,



Eine absolut-alkoholische Lösung des Divinylbenzols wurde mit 5-prozentigem Natriumamalgam zwei Tage in einem Erlenmeyer-Kolben unter Kohlendioxyd stehen gelassen.

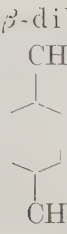
Die Lösung wurde dann mit Wasser zersetzt, ausgeäthert, der Äther mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb eine alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes. Eine Probe derselben wurde mit Kaliumpermanganat (wie auf S. 30 angegeben) auf das Vorhandensein einer doppelten Bindung geprüft: nach drei Minuten war noch keine Reaktion bemerkbar, woraus sich ergab, daß die beiden doppelten Bindungen unter Aufnahme von je zwei Wasserstoffatomen gespalten waren. Bei der Analyse ergab dann auch die in Äther, Alkohol und Eisessig lösliche Flüssigkeit folgende Zahlen:

0,1858 g Subst. gaben 0,6090 g CO_2 und 0,1791 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{14}$:	Gefunden:
C 89,55	89,37 %
H 10,45	10,70 „

Das Diäthylbenzol ist eine leichtbewegliche, wasserklare, lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 183°.

p-Di-α,β-dibromäthylbenzol[1]).



1 g *p*-Divinylbenzol wurde in einen kleinen Rundkolben eingewogen. Unter guter Eiskühlung wurde vorsichtig eine ätherische Bromlösung zutropfen gelassen. Anfangs wurde die Bromlösung augenblicklich entfärbt, später aber nur beim Schütteln. Es wurde erst dann ein neuer Tropfen Bromlösung zugegeben, wenn das vorher zugesetzte Brom schon vollständig absorbiert war. Unter diesen Bedingungen fand keine Bromwasserstoffentwicklung statt. Nachdem die Lösung nicht mehr fähig war, Brom aufzunehmen, wurde der Kolben längere Zeit im braunen Vakuumexsiccator unter vermindertem Druck gehalten, so daß der geringe Überschuß von Brom und der ganze Äther entwich. Dann wurde der kleine Kolben wieder gewogen. Die Gewichtszunahme betrug 1,5 g. Der Theorie nach berechnet sich für das Hinzutreten von 4 Atomen Brom an ein Mol. Divinylbenzol eine Zunahme von 1,4 g.

Das Produkt konnte aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden und bildete weiße Krystalle vom Schmp. 157°. Sie sind in Eisessig löslich. Bei längerem Stehen am Tageslicht waren die Krystalle zersetzlich.

Beim Behandeln mit Kalilauge spaltete das Tetrabromid Bromwasserstoff ab, wie aus der kräftigen Bromsilberreaktion des angesäuerten Filtrats zu erkennen ist.

[1]) Ingle behandelte das *p*-Divinylbenzol mit Brom in Chloroformlösung. Ber. **27**, 2528. Über den Zweck der Darstellung dieses Tetrabromids s. S. 35.

Analyse:

0,1961 g Subst. gaben 0,2444 g AgBr.

Ber. für $C_{10}H_{10}Br_4$:	Gefunden:
Br 71,11	71,33 %

Bei der bisher behandelten Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Terephthalaldehyd wurde, wie schon erwähnt, ein öliges und ein krystallisiertes Produkt erhalten, die wegen ihrer gleichen Löslichkeitsverhältnisse nicht vollständig zu trennen waren und sich als zwei isomere Verbindungen erwiesen. Eine Reaktion, die zur Unterscheidung der beiden Formen hätte dienen können — also nur bei der einen und nicht bei der anderen Verbindung möglich war —, konnte leider nicht aufgefunden werden.

Bei den entsprechenden stereoisomeren Ortho-Verbindungen[1]) lag eine solche Reaktion vor in der Tatsache, daß bei diesen Verbindungen nur die eine Form zur Phthalanbildung befähigt war, während die anderen zwei nach der Theorie möglichen Formen dazu nicht befähigt waren. So wurde dann auch bei der Vakuum-Destillation des Gemisches der *o*-Verbindungen neben dem Phthalanderivat ein anderes Produkt erhalten, welches als unverändertes (also zur Phthalanbildung nicht befähigtes) *o*-Di-α-oxyäthylbenzol erkannt wurde.

Da bei meiner Para-Verbindung eine Wasserabspaltung unter Ringschluß unmöglich war und bei der Vakuumdestillation Styrolbildung[2]) stattfand, bei welcher — der Theorie nach — nur eine sterische Form möglich ist, so erzielte ich aus beiden isomeren *p*-Di-α-oxyäthylbenzolen naturgemäß nur ein einziges Derivat.

Die Tatsache aber, daß beim Dichlorprodukt (S. 28) ein Derivat, bei dem entsprechend den zwei isomeren Dioxyäthylbenzolen auch zwei Isomere resultieren

[1]) Nelken, Inaug.-Diss., Münster 1909 (S. 25).

[2]) Siehe S. 11 und 25 der vorliegenden Arbeit.

sollten, ein Produkt entstand, das zwar scharfe Analysenzahlen ergab, aber einen unscharfen Schmelzpunkt besaß, ließ erkennen, daß auch hier wieder ein Gemisch zweier isomerer Produkte vorlag, die dann den beiden Dioxyäthylbenzolen entsprachen. Daß dieses unscharf schmelzende Gemisch bei der Chlorwasserstoffabspaltung in einheitliches Divinylbenzol übergehen würde, war vorauszusehen, und in der Tat konnte einwandsfrei bewiesen werden, daß das erhaltene Divinylbenzol einheitlich war durch den scharfen Schmelzpunkt des — in quantitativer Ausbeute entstehenden — Tetrabromids[1]).

Immerhin konnte die Annahme, daß es sich um isomere Paare von Verbindungen handelte, noch vielleicht einen Widerspruch finden, wenn nicht bei der im Folgenden beschriebenen Äthylverbindung eine scharfe Trennung der Isomeren, die in diesem Falle beide fest sind, möglich gewesen wäre, welche eine Verarbeitung beider Verbindungsreihen für sich erlaubte.

2. Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Terephthalaldehyd.

Die Anwendung von Alkylbromid wurde hier vorgezogen, weil die entstehenden Produkte dann leichter halogenfrei zu erhalten sind.

8,4 g Magnesiumspäne wurden in 80 ccm absolutem Äther unter Zusatz von 39 g Äthylbromid gelöst.

Die Reaktion ging hier nicht so heftig, wie bei der Herstellung von Magnesiumjodmethyl vor sich, so daß eine so starke Kühlung nicht nötig war.

Das erhaltene Äthylmagnesiumbromid ließ man auf 13,4 g Terephthalaldehyd einwirken, wobei ein grünlicher Niederschlag entstand. Das Reaktionsgemisch wurde, genau wie auf S. 23 ff. beschrieben wurde, weiter behandelt. Nach Abdestillieren des

[1]) Siehe S. 33 der vorliegenden Arbeit.

Äthers und Entfernen der letzten Spuren desselben im Vakuum bestand das Produkt aus einer weißen krystallinischen Substanz, die mit geringeren Mengen eines grünlichgelb gefärbten Öles vermischt war. Diese inhomogene Substanz war noch nicht halogenfrei. Ein Versuch, sie durch Vakuumdestillation zu reinigen, mißlang, da hierbei teilweise Zersetzung eintrat.

Da die Löslichkeit des Öles in den verschiedensten Lösungsmitteln die gleiche war wie die der festen Substanz, so konnte die letztere vom Öl nur auf mechanischem Wege getrennt werden. Beim Aufstreichen auf Tonplatten wurde der größte Teil der öligen Substanz vom Ton aufgesaugt. Der feste Rückstand wurde wiederholt zwischen Filtrierpapier in der Presse behandelt, wobei noch eine beträchtliche Menge Öl ausgepreßt wurde.

Wenn das Öl auch gegenüber der festen Substanz als geringes, minder wertvolles Nebenprodukt anzusprechen war, wurde es trotzdem nicht ohne Analyse verworfen.

Zu dem Zwecke wurde es aus den Tonscherben und dem Filtrierpapier mit Äther extrahiert, noch möglichst weit gereinigt und nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz analysiert. Die hierbei gefundenen Werte [1]) entsprachen aber keinem der möglichen Produkte. Später wurde erkannt, daß das Öl nur dann auftrat, wenn der verwendete Terephthalaldehyd nicht ganz frei von der zugehörigen Phthalaldehydsäure war. Die Anwesenheit der letzteren erklärt sich leicht durch Oxydation z. B. bei der Verseifung des Phthalalbromids durch die konzentrierte Schwefelsäure [2]) und ist recht schwer — selbst nicht am Schmelzpunkte der Substanz — erkennbar.

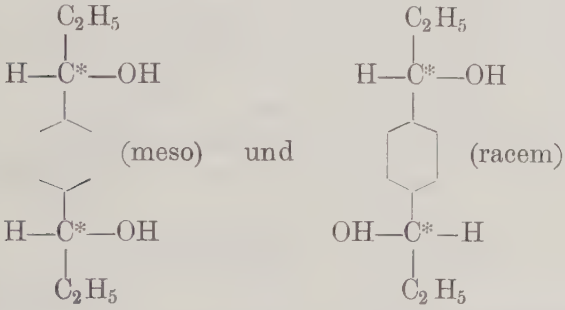
Bei den späteren Ansätzen wurde deshalb der Phthalaldehyd vor seiner Verwendung einer Behand-

[1]) 74,67 % C und 5,58 % H.

[2]) Siehe S. 21 der vorliegenden Arbeit.

lung mit verdünntem Alkali unterzogen. In dem Endreaktionsprodukte war dann kein Öl mehr vorhanden, sondern es bestand nur aus obigen Krystallen und diese waren die gesuchte Verbindung.

p-Di-*α*-oxypropylbenzol und Iso-*p*-di-*α*-oxypropylbenzol
(symm. Di-*α*-äthylterephthalylalkohole),



Die Krystalle bezw. das feste Reaktionsprodukt wurde mit kaltem Ligroin gewaschen, wobei die letzten Spuren des Öles entfernt wurden und auch die grünliche Färbung verschwand. Der Schmelzpunkt war aber keineswegs scharf und ließ gleich erkennen, daß die Krystalle aus einem Substanzgemisch bestanden.

Ein Teil der Substanz schmolz bei 78—80° und der Rest erst über 95°.

Es wurde nun versucht, das Gemisch durch ein Lösungsmittel zu trennen und ein solches wurde auch im Benzol gefunden.

Beide Verbindungen waren in Äther, Alkohol und Eisessig gleich gut löslich, in Chloroform weniger, in Wasser nur in der Hitze löslich, in Ligroin dagegen ganz unlöslich.

In Benzol löste sich aber nur ein Teil: von 2 g Substanz lösten sich bei einem quantitativ durchgeführten Versuche 1,45 g und 0,55 g blieben ungelöst.

Der in Benzol lösliche Teil krystallisierte aus diesem in sehr schönen, strahlenförmig angeordneten Nadeln aus und zeigte nun den scharfen Schmelzpunkt 79°. Der in Benzol unlösliche Teil krystallisierte aus Alkohol in weißen Nadeln vom scharfen Schmp. 97°. Beide Verbindungen erwiesen sich als optisch-inaktiv.

Der bei 79° schmelzende Körper ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1415 g Subst. gaben 0,3834 g CO_2 und 0,1197 g H_2O.

Gefunden: C 74,04, H 9,37 %.

Der bei 97° schmelzende Körper ergab:

0,1726 g Subst. gaben 0,4695 g CO_2 und 0,1467 g H_2O.

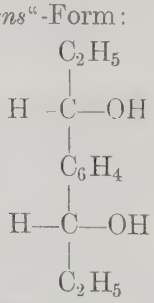
Gefunden: C 74,22, H 9,45 %.

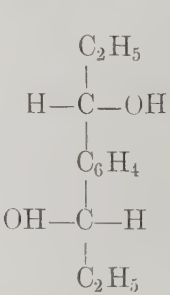
Für die Formel $C_6H_4[CH(OH).C_2H_5]_2$ wurden die Zahlen:

C 74,23, H 9,28 %

berechnet.

Die Resultate beider Analysen entsprachen also der Formel des sekundären Alkohols, dessen Bildung bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Terephthalaldehyd vorauszusehen war. Wie schon im theoretischen Teile auseinandergesetzt wurde, kann das *p*-Di-*α*-oxypropylbenzol eine Meso- und eine Racem-Form besitzen, die man hier vielleicht auch als „*cis*“- und „*trans*“-Form:





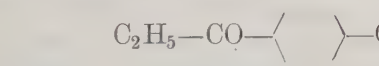
unterscheiden kann.

Die Annahme, daß die zwei Alkohole, die auf demselben Wege hergestellt waren und bei der Analyse dieselben Resultate gaben, sich aber durch einige physikalische Eigenschaften, wie Schmelztemperatur und Löslichkeit in Benzol, unterschieden, stereoisomer sind, wurde durch die folgende weitere Verarbeitung derselben auf zwei verschiedenen Wegen gestützt:

I. Falls die zwei Produkte die *cis*- und *trans*-Form des *p*-Di-α-oxypropyl-benzols sind, mußten sie durch Ersatz der zwei Oxy-Gruppen durch je ein Atom Brom zwei entsprechende verschiedene Dibromprodukte geben, welche aber bei Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff beide die gleiche ungesättigte Verbindung, *p*-Dipropenyl-benzol,

liefern mußten.

II. Die *cis*- sowie die *trans*-Form des sekundären Alkohols sollten bei der Oxydation der Alkoholgruppen zu Ketogruppen eine und dieselbe Diketo-Verbindung, *p*-Dipropionyl-benzol,



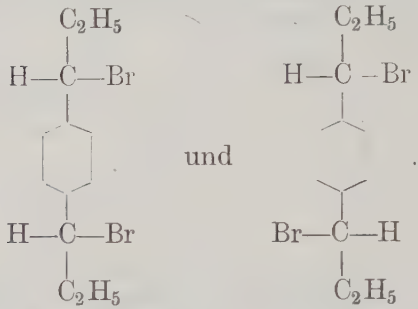
geben.

Beide Vermutungen erwiesen sich bei der experimentellen Ausführung als richtig.

Um die zwei Dioxypropyl-benzole in der Folge besser unterscheiden zu können, soll der bei 79° schmelzende Alkohol „*p*-Di-α-oxypropyl-benzol“ und der in kleinerer Menge entstehende und bei 97° schmelzende „Iso-*p*-di-α-oxypropyl-benzol“ genannt werden.

Beide besitzen übrigens einen sehr charakteristischen Geruch nach Äpfeln.

p-Di-α-brompropyl-benzol
und
Iso-*p*-di-α-brompropyl-benzol,



Der bei der Herstellung des Terephthalalbromids[1]) entweichende Bromwasserstoff wurde in Wasser von 0° eingeleitet, bis die Lösung stark zu rauchen anfing. Auf diese Weise erhielt man eine bei 0° gesättigte, wäßrige Bromwasserstofflösung, die in brauner Flasche mit Druckvorrichtung aufbewahrt wurde.

Gleiche Mengen der isomeren *p*-Di-α-oxypropylbenzole wurden je in einem Erlenmeyer-Kolben in wenig Eisessig gelöst und die beiden Lösungen mit der wäßrigen Bromwasserstoffsäure versetzt. Die Lösungen bleiben zunächst klar. Nach 16 Stunden waren einige Krystalle ausgeschieden. Die Lösungen wurden noch einen Tag in einem dunklen, kühlen Raum stehen gelassen.

Da die Menge der ausgeschiedenen Substanz im Vergleich zur angewandten noch gering war, mußten die in Lösung gebliebenen Anteile mit Äther extrahiert werden. Zu diesem Zwecke wurde die Essigsäure mit Bariumcarbonat abgestumpft, die Flüssigkeit nach dem Stehen über Nacht dekantiert, abfiltriert und das Filtrat mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde über entwässertem Magnesium-

[1]) Siehe S. 18 der vorliegenden Arbeit.

sulfat getrocknet und der Äther völlig im Vakuum abgesaugt.

Beide Produkte krystallisierten aus Äther in weißen, am Licht leicht zersetzlichen Nadeln, waren in Äther, Benzol, Ligroin und Alkohol löslich, in Chloroform sehr löslich, in Eisessig wenig löslich und in Wasser nur in der Hitze löslich.

Die Schmelzpunkte waren aber bei den zwei Produkten verschieden: das *p*-Di-α-brompropyl-benzol schmolz bei 71°, während das Iso-*p*-di-α-brompropyl-benzol bei 78° schmolz.

Die Schmelzpunkte der stereoisomeren Verbindungspaare waren also die folgenden:

	I.	II. (Iso)
OH-Verbindungen	79°	97°
Br-Verbindungen	71°	78°

Analysen:

I. 0,1615 g Subst. gaben 0,1908 g AgBr.

Ber. für $C_{12}H_{16}Br_2$:	Gefunden:
Br 50,00	50,30 %

II. 0,1128 g Subst. gaben 0,1318 g AgBr.

Ber. für $C_{12}H_{16}Br_2$:	Gefunden:
Br 50,00	49,73 %

Diese stimmenden Werte berechtigen zu der Annahme, daß in den beiden Substanzen die den zwei Glykolen entsprechenden Dibromprodukte vorliegen.

p-Dipropenylbenzol,

In zwei Schießröhren wurden gleiche gewogene Mengen Natrium (je 1 g) in absolutem Alkohol unter Kühlung gelöst. Dann wurden in dem einen Schießrohr 5 g *p*-Di-α-brompropyl-benzol dem Natriumalko-

holat hinzugefügt und in dem anderen die gleiche Gewichtsmenge Iso-*p*-di-*α*-brompropyl-benzol.

Die Röhren wurden nach dem Zuschmelzen im Schießofen ca. 5 Stunden bei 135 bis 145° erhitzt, dann geöffnet und ihr Inhalt in zwei Erlenmeyer-Kolben ausgegossen und nachgespült. Durch Zusatz reichlicher Mengen Wasser entstand eine milchige Trübung. Nunmehr wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert.

Es hinterblieb in beiden Fällen eine ölige Substanz von gelblicher Farbe und sehr üblem Geruch (vielleicht verursacht durch die C_3H_5-Gruppe).

Beide Öle zeigten übereinstimmend folgende Eigenschaften:

Ätherische Bromlösung und Baeyersches Reagens wurden entfärbt, mit Schwefelsäure trat Verharzung ein und bei der Destillation gingen beide Substanzen bei genau 128° unter 10 mm Druck über.

Die Analyse ergab für das aus der Iso-Verbindung erhaltene Produkt folgende Zahlen:

0,1771 g Subst. gaben 0,6020 g CO_2 und 0,1143 g H_2O.

Ber. für $C_{12}H_{14}$:		Gefunden:
C	92,93	92,71 %
H	7,07	7,16 „

und für das andere die Zahlen:

0,1365 g Subst. gaben 0,4645 g CO_2 und 0,0900 g H_2O.

Ber. für $C_{12}H_{14}$:		Gefunden:
C	92,93	92,86 %
H	7,07	7,31 „

Aus den angegebenen Eigenschaften und Analysenresultaten kann man schließen, daß beide Produkte

identisch sind und zwar das bisher noch unbekannte[1]) *p*-Dipropenyl-benzol,

(*p*-Di-isoallyl-benzol)

darstellen.

Hierdurch war der erste Beweis für die Stereoisomerie der zwei *p*-Dioxypropyl-benzole erbracht.

p-Di-*α*-ketopropyl-benzol
(*p*-Dipropionyl-benzol),

Die Oxydation der Dioxypropylbenzole zu den entsprechenden Diketonen, deren Zweck schon mehrfach erörtert wurde, konnte in folgender Weise bewerkstelligt werden:

In zwei kleinen, mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurden gleiche Mengen der zwei isomeren Alkohole in Eisessig gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumbichromat versetzt.

Die zwei Kolben wurden ca. 3 Stunden auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Dann wurden die vom Chromsalz grün gefärbten Lösungen mit Wasser versetzt, wobei sie milchig-trübe wurden. Die Essigsäure wurde auf dem Wasserbade mit Bariumcarbonat abgestumpft und das Produkt mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen der Lösungen blieb in beiden Fällen eine feste Substanz zurück, die aus Äther umkrystallisiert, schöne weiße, ganz feine Nadeln bildete.

[1]) Von den Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{12}H_{14}$ der Benzolreihe sind bisher nur zwei bekannt, das Butenylstyrol, $C_6H_5-CH=CH-C_4H_7$, (Perkin) und das Isopropyltolylacetylen,

(Kunckell).

Sie war in Wasser und Ligroin unlöslich, in Benzol nur in der Wärme, in Chloroform, Alkohol und Eisessig jedoch auch in der Kälte löslich.

Analysen:

I. Substanz aus der Isoverbindung (Schmp. 97°):

0,1217 g Subst. gaben 0,3373 g CO_2 und 0,0837 g H_2O.

Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C 75,75	C 75,62 %
H 7,43	H 7,42 „

II. Substanz aus der anderen Verbindung (Schmp. 79°):

0,1591 g Subst. gaben 0,4407 g CO_2 und 0,1098 g H_2O.

Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C 75,75	C 75,55 %
H 7,43	H 7,60 „

Die zwei Produkte hatten nicht nur die gleiche Zusammensetzung, sondern auch denselben Schmelzpunkt 100°, der sich beim Vermischen nicht änderte.

Sie waren also zweifellos identisch, und da sie nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{18}O_2 + O_2 = C_{10}H_{14}O_2 + 2H_2O$$

entstanden sind, so besitzen sie die Konstitution des *p*-Dipropionylbenzols,

Münchmeyer beschreibt in den Berichten (Bd. **19**, 1850) eine Verbindung „Terephthalyläthyl“ vom Schmp. 220°, die er aus Terephthalylchlorid und Zinkäthyl erhalten hat und der Analyse zufolge die Formel $C_{10}H_{14}O_2$ besaß.

Daß ihr aber die Konstitution

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO-C_2H_5\ (1) \\ CO-C_2H_5\ (4) \end{matrix}$$

zukomme, wird schon von Münchmeyer selbst angezweifelt, da es in keiner Weise möglich war, den Körper mit Hydroxylamin in Reaktion zu bringen im Gegensatz zu anderen Diketonen ähnlicher Konstitution. Der Verfasser vermutet deshalb, daß er kein Keton, sondern ein Lacton, vielleicht von der Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} (1)CO \\ (4)\ C \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}$$

vor sich hatte.

Das von mir erhaltene und oben beschriebene Dipropionylbenzol muß einwandsfrei die Konstitution

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO-C_2H_5\ (1) \\ CO-C_2H_5\ (4) \end{matrix}$$

besitzen.

3. Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Terephthalaldehyd.

Der aromatische disekundäre Alkohol, dessen Bildung durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Terephthalaldehyd zu erwarten ist, hat die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CHOH-C_6H_5\ (1) \\ CHOH-C_6H_5\ (4). \end{matrix}$$

Diesen Alkohol erhielt Wehnen[1]) durch Reduktion des α-Dibenzoylbenzols und nannte ihn α-Dibenzhydrylbenzol.

[1]) Ber. **9**, 310.

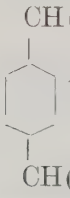
Die Angabe des Forschers, daß der Schmelzpunkt der Substanz bei 171° liege, beruht auf einem Irrtum, wie ich später beweisen werde.

Ich schlug den umgekehrten Weg ein und stellte *p*-Dibenzoylbenzol durch Oxydation des mittels der Barbier-Grignardschen Reaktion erhaltenen Alkohols dar.

Das *p*-Dibenzoylbenzol wurde ebenfalls schon auf anderem Wege und zwar von Zincke[1]) durch Oxydation des Dibenzyl-benzols, ferner von Nölting und Kohn[2]) und gleichzeitig von Münchmeyer[3]) aus Terephthalylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid hergestellt.

Zincke sowie Münchmeyer geben für diese Verbindung den Schmp. 159—160° an, Nölting und Kohn den etwas niedrigeren Wert 156—157°. Ich erhielt ein bei genau 160° schmelzendes Diketon (s. S. 49).

p-Dioxybenzylbenzol
(*α*-Diphenylterephthalylalkohol),



[4]).

8,4 g trockne Magnesiumspäne, 53 g Brombenzol und 80 g absoluter Äther wurden in einem trocknen, mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben einige

[1]) Ber. **9**, 32.
[2]) Ber. **19**, 147.
[3]) Ber. **19**, 1847.
[4]) In dieser und den folgenden Formeln wurde nur derjenige Benzolkern mit dem Sechsring gekennzeichnet, der vom Terephthalaldehyd stammt, die anderen dagegen immer mit C_6H_5— oder —C_6H_4—.

Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 10 Minuten wurde die Flüssigkeit milchig-trübe und nach einstündigem Sieden immer dunkler.

Um das Magnesium in Lösung zu bringen, mußte noch ziemlich viel Äther hinzugefügt werden. Nach vierstündigem Kochen war immer noch etwas Magnesium ungelöst, so daß ein Abgießen der Flüssigkeit vom ungelösten Magnesium vorgezogen wurde.

In einem anderen mit Rückflußkühler versehenen, trocknen Rundkolben wurden 13,5 g Terephthalaldehyd in absolutem Äther gelöst und dann wurde die ätherische Lösung des Phenylmagnesiumbromids unter Kühlung hinzugefügt. Die Lösung nahm eine grünliche Farbe an und gleich darauf bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde einige Stunden gekocht, später unter Kühlung mit Wasser und schließlich mit Salzsäure zersetzt. Die grünliche ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter von der wäßrigen getrennt und letztere wiederholt ausgeäthert, aber bei dieser Operation schieden sich schon Krystalle des in Äther wenig löslichen *p*-Dioxybenzylbenzols aus. Nach Verdunsten der Hauptmenge des Äthers schied sich das Reaktionsprodukt in sehr guter Ausbeute aus.

Wenn man es in heißem absolutem Alkohol löst und dann die Lösung mit kaltem Wasser verdünnt, so fällt es sogleich aber als weißes Pulver aus; wenn man jedoch die heiße, absolut alkoholische Lösung mit siedendem Wasser verdünnt, so scheidet sich das *p*-Dioxybenzylbenzol beim Abkühlen in Form weißer Blättchen aus. Es hat einen charakteristischen, angenehmen Geruch und schmilzt bei 142°.

Analyse:

0,1360 g Subst. gaben 0,4117 g CO_2 und 0,0783 g H_2O.

Ber. für $C_{20}H_{18}O_2$:	Gefunden:
C 82,76	82,61 %
H 6,21	6,37 „

Durch Einführung von 2 Acetylgruppen wurde das Vorhandensein der zwei Hydroxylgruppen bewiesen:

p-Diacetyloxybenzylbenzol,

3 g *p*-Dioxybenzylbenzol wurden nach der Liebermannschen Methode acetyliert, indem die Substanz mit der gleichen Menge vollständig wasserfreien Natriumacetat und mit Essigsäureanhydrid gemischt wurde, bis die Masse einen Brei bildete. Dann wurde über kleiner Flamme aufgekocht und nach dem Abkühlen die Masse mit wenig Äthylalkohol versetzt, bis der Geruch nach Essigester wahrnehmbar war. Nach mehrstündigem Stehen konnte das Acetylprodukt mit Wasser ausgefällt werden.

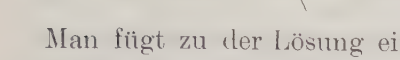
In Alkohol war es löslich und nach dem Umkrystallisieren aus Äther zeigte es den Schmp. 145°.

Analyse:

0,0963 g Subst. gaben 0,1245 g CO_2 und 0,0513 g H_2O.

Ber. für $C_{24}H_{22}O_4$:	Gefunden:
C 77,00	76,91 %
H 5,88	5,97 „

p-Dibenzoylbenzol[1]),



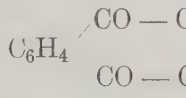
Man fügt zu der Lösung einer gewogenen Menge (5 g) *p*-Dioxybenzylbenzol in 50-prozentiger Essigsäure (5 g) Natriumbichromat. Die grün gefärbte Lösung wurde nun unter Rückfluß auf dem Sandbad ca. 6 Stunden erwärmt und nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt, wobei eine starke, weiße Trübung entstand. Die essigsaure Lösung wurde mit Bariumcarbonat auf dem Wasserbad neutralisiert, einige Zeit stehen gelassen, dekantiert, filtriert und dann mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Verdunsten eines Teils des Äthers schied sich eine feste, gelbliche Substanz aus.

Die Verbindung war in kaltem Alkohol und Äther schwer löslich, in Chloroform, Eisessig und heißem absolutem Alkohol leicht löslich.

Sie wurde in heißem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit heißem Wasser verdünnt. Beim Abkühlen krystallisiert die Diketoverbindung in weißen Blättchen aus und schmilzt bei 160°.

Aus Äther krystallisiert sie in schönen weißen Nadeln (Strahlenbüscheln).

Die bei der Analyse dieser Substanz erhaltenen Zahlen stimmen mit den für die Formel



berechneten überein.

0,1736 g Subst. gaben 0,5324 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.

[1]) Von Nölting und Kohn *p*-Phenylendiphenylketon oder auch Terephthalophenon genannt. Ber. **19**, 147.

Ber. für $C_{20}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C 83,90	83,62 %
H 4,93	5,06 „

Der gefundene Schmp. 160° stimmt mit den Angaben von Zincke und Münchmeyer überein.

Auffallenderweise gibt Wehnen für das vorher beschriebene Dioxybenzylbenzol, dessen Schmelzpunkt ich bei 142° fand, den Schmp. 171° an.

Ich vermutete deshalb, daß Wehnen die der meinigen isomere Verbindung (meso- oder racemische Form) in Händen hatte.

Es müssen ja theoretisch ähnlich wie bei der Äthylverbindung wieder zwei stereomere Formen existieren. Ich selbst habe nur eine (durchaus einheitliche) Form beobachtet; doch ist nicht ausgeschlossen, daß in den Mutterlaugen sich noch geringe Mengen der Isomeren befanden.

Wehnen hat die beschriebene Verbindung vom Schmp. 171° aus dem zugehörigen Diketon vom Schmp. 159—160° durch Reduktion[1]) erhalten. Ich habe deshalb diese Reduktion wiederholt.

Die Lösung von 2 g *p*-Dibenzoylbenzol in absolutem Äther blieb nach Zusatz von 5-prozentigem Natriumamalgam in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben sich selbst überlassen. Nach zwei Tagen wurde eine Probe der Lösung mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Nach dem Waschen des Äthers mit Wasser und nach dem Abdunsten der noch alkoholhaltigen ätherischen Lösung hinterblieb eine weiße feste Masse. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem, heißem Alkohol wurde nun die Verbindung gereinigt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 142°, stimmte also mit dem überein, den ich bei dem

[1]) Ber. **9**, 310.

durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Terephthalaldehyd direkt erhaltenen, sekundären Alkohol gefunden hatte.

Die Angabe Wehnens muß also auf einem Irrtum beruhen.

Es sei hier nebenbei bemerkt, daß die Reduktion des Diketons nicht bei dem Glykol stehen bleibt, sondern noch weiter geht, und daß auch die Hydroxylgruppen durch Wasserstoff ersetzt werden, falls man das Gemisch mit überschüssigem Amalgam einige weitere Tage stehen läßt.

Es wurde nun versucht, die Anwesenheit der zwei Carbonylgruppen in dem *p*-Dibenzoylbenzol durch Bildung der Tetrabromverbindung zu beweisen.

Dieses gelang auch unter dem Einfluß von Phosphorpentabromid.

α,α-Tetrabrom-*p*-dibenzylbenzol,

Gepulvertes Phosphorpentabromid wurde im Überschuß in eine ätherische Lösung des *p*-Dibenzoylbenzols eingetragen, wobei sich die Lösung so stark erwärmte, daß gekühlt werden mußte.

Dann wurde die Lösung mit Wasser geschüttelt, um das überschüssige Phosphorpentabromid zu zerstören. Hierauf wurde ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine feste Masse zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther den Schmp. 130° zeigte.

Bei der Analyse ergab sich folgender Bromgehalt:

0,1276 g Subst. gaben 0,1670 g AgBr.

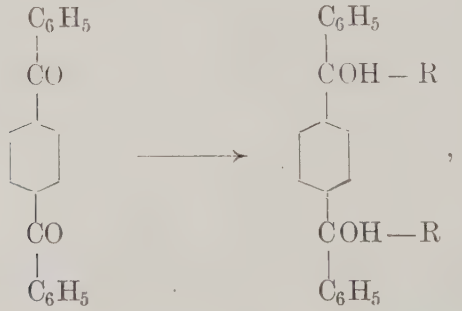
Ber. für $C_{20}H_{14}Br_4$:	Gefunden:
Br 55,74	55,78 %

Das Tetrabromid war in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich, in Alkohol nur in der Hitze, in Wasser und Ligroin dagegen unlöslich.

Die Bildung dieser Tetrabromverbindung mit Hilfe von Phosphorpentabromid stellt einen einwandsfreien Beweis für die angenommene Konstitution des Diketobenzylbenzols als solches (nicht etwa als Lacton) dar.

Ich habe mich noch nach weiteren Beweisen für das Vorhandensein zweier Ketogruppen umgesehen und einen solchen in der Behandlung des Diketons mit Grignardschem Reagens gefunden.

Hierbei mußten tertiäre Alkohole entstehen



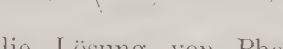
die als höhere Homologen der beschriebenen Dioxyverbindung angesprochen werden können.

Ullmann und Schläpfer[1]) haben vor einigen Jahren den Tetraphenylterephthalylalkohol:

[1]) Ber. **37**, 2003.

beschrieben, der weiße Krystalle (Schmp. 169°) bildet, also zum Vergleichen sich gut eignet. Es wurde deshalb als Grignardsches Reagens das Phenylmagnesiumbromid gewählt, gleichzeitig auch aus dem Grunde, weil hierbei raumisomere Gemische infolge Abwesenheit von asymmetrischen Kohlenstoffen nicht zu befürchten waren.

Tetraphenylterephthalylalkohol,



Man läßt die Lösung von Phenylmagnesiumbromid aus 1.2 g Magnesium und 8,3 g Brombenzol in absolutem Äther auf 4 g *p*-Dibenzoylbenzol einwirken.

Das intensiv gelbrot gefärbte Reaktionsgemisch wurde wie üblich mit wäßriger Salzsäure zersetzt, die ätherische Lösung mit Bisulfit gereinigt und das Endprodukt aus Aceton und aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert. Das als Nebenprodukt auftretende Diphenyl bleibt hierbei in Lösung. Die Substanz scheidet sich in schönen, weißen Krystallen (Nadeln) ab. Sie schmolz bei 165° und gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1719 g Subst. gaben 0,6291 g CO_2 und 0,1062 g H_2O.

Ber. für $C_{32}H_{26}O_2$:		Gefunden:
C	86,66	86,73 %
H	6,77	6,87 „

Da die Substanz die von Ullmann und Schläpfer angegebenen Eigenschaften zeigte, war nicht daran zu zweifeln, daß die Verbindung der Tetraphenylterephthalylalkohol ist. Die Genannten geben allerdings einen etwas höheren Schmelzpunkt an (169°).

Die Versuche wurden nunmehr durch Einwirkung von *p*-Tolylbromid und *α*-Naphthylbromid auf Terephthalaldehyd erweitert.

4. Einwirkung von *p*-Tolylmagnesiumbromid auf Terephthalaldehyd.

Das *p*-Bromtoluol reagiert nur recht schwer mit der berechneten Menge Magnesium bei Gegenwart von Äther. Es bedarf hier beträchtlicher Mengen Äthers und eines langdauernden Erhitzens. Daß mit Vergrößerung des Radikals die Bildung von Grignardschem Reagens immer schwieriger wird, ist übrigens eine bekannte Tatsache.

Angesetzt wurden:

4,2 g Magnesium,
28,0 g *p*-Bromtoluol,
250,0 g Äther.

Nach sechsstündigem Sieden war immer noch eine beträchtliche Menge Magnesium ungelöst, so daß ich vorzog, das gelöste abzugießen und eine dem ungelösten Magnesium entsprechend geringere Menge Aldehyd abzuwiegen.

Beim Zusammenbringen der Lösungen entstand ein Niederschlag und die Lösung färbte sich grünlich. Das Ganze wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann wie üblich zersetzt. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb eine halbfeste Masse. Diese bestand aus einem Gemisch der gesuchten Verbindung mit *p*-Ditolyl.

Di-*p*-tolylterephthalylalkohol,

$$CH_3.C_6H_4.CH(OH)-\quad\quad-CH(OH).C_6H_4.CH_3.$$

Das halbfeste Produkt wurde so oft mit heißem, verdünntem Alkohol extrahiert, als noch Ditolyl

(Schmp. 121°) in diesen überging. Die zurückbleibende Substanz bildet ein Öl, das teilweise in Nadeln auskrystallisiert. Ein Lösungsmittel, welches nur Öl oder Krystalle löste, konnte nicht aufgefunden werden. Ein Teil der Substanz wurde auf Ton gestrichen, um zu sehen, ob das Öl etwa aufgesaugt wurde. Die Trennung war aber nur unvollkommen und die kleine Menge des aufgesaugten Öls, welche mittels Äther aus der Tonplatte wieder extrahiert wurde, zeigte immer noch die Neigung, auszukrystallisieren. Durch Vakuumdestillation konnte das Produkt ebenfalls nicht rektifiziert werden, da es sich dabei zersetzte.

Es blieb deshalb nichts übrig, als die Substanz nach möglichster Reinigung in dem vorliegenden Zustande zu analysieren.

Sie wurde mit Tierkohle in Äther gekocht, mit niedrig siedendem Ligroin gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Analyse ergab:

0,1326 g Subst. gaben 0,4022 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

Ber. für $C_{22}H_{22}O_2$:		Gefunden:
C	83,02	82,86 %
H	6,91	7,06 „

Dieses Ergebnis zeigt, daß sowohl Öl wie Krystalle aus Ditolylterephthalylalkohol bestehen müssen. Es bestätigt sich also auch hier die Erfahrung, daß die beiden möglichen raumisomeren Formen neben einander entstehen.

5. Einwirkung von α-Naphthylmagnesiumbromid auf Terephthalaldehyd.

Acree hat gefunden[1]), daß α-Bromnaphthalin sich sehr leicht mit Magnesium verbindet, wobei in

[1]) Ber. **37**, 626.

praktisch quantitativer Ausbeute α-Naphthylmagnesiumbromid entsteht. Letzteres reagiert mit Aldehyden unter normaler Carbinolbildung.

Das Verhalten einiger solcher, die α-Naphthyl-Gruppe enthaltender Carbinole verdient besondere Beachtung wegen der intensiven Färbungen, die ihre Lösungen in konzentrierten Säuren zeigen. Die Natur der hierbei entstehenden gefärbten Verbindungen ist noch nicht aufgeklärt. Daß keine Oxydation des Carbinols zu einer chinonartigen Verbindung vorliegt, ergibt sich aus der Tatsache, daß auf Zusatz von Wasser die Lösungen sich wieder entfärben, wobei das Carbinol nahezu quantitativ, im Schmelzpunkt und Aussehen unverändert wieder ausfällt.

Hr. Professor Simonis hat das von mir erhaltene und unten beschriebene Dinaphthylphenylendicarbinol zu dem zugehörigen Dimethankohlenwasserstoff, $C_{28}H_{22}$, reduziert, welcher mit konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung gibt. Dieses Verhalten läßt die Ähnlichkeit des Carbinols mit Verbindungen wie *p*-Rosanilin, Krystallviolett usw. noch deutlicher zutage treten.

1,7 g trockne Magnesiumspäne wurden in 60 ccm absolutem Äther unter Zusatz von 15 g α-Bromnaphthalin suspendiert.

Eine Reaktion tritt zunächst nicht ein, selbst nicht beim Erwärmen. Erst nach Zusatz von einigen Tropfen Methyljodid und andauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt nach einiger Zeit die Lösung des Magnesiums, die dann mehrere Stunden dauert.

Nach dem Erkalten scheidet sich das α-Naphthylmagnesiumbromid aus der ätherischen Lösung in schönen, weißen Krystallen aus.

2,7 g Terephthalaldehyd wurden nun in absolutem Äther gelöst und zu der oben erhaltenen Lösung hinzugegossen.

Die erwartete Reaktion fand sogleich statt, indem sich ein bräunlicher Niederschlag bildete, der bei längerem Erwärmen heller, schließlich fast weiß wurde.

Die additionelle Verbindung wurde dann mit Wasser gespalten, weiterhin wie üblich mit Salzsäure und Natriumbisulfit behandelt und mit Äther extrahiert.

Die auf diese Weise erhaltene ätherische Lösung zeigte einen starken Geruch nach Naphthalin. Eine Probe derselben hinterließ beim Abdampfen auf einem Uhrglas eine weiße krystallinische Substanz, die ebenfalls starken Naphthalingeruch besaß.

Daraus schloß ich, daß sich bei der Barbier-Grignardschen Reaktion Naphthalin als Nebenprodukt gebildet hatte. Ich verfuhr deshalb in folgender Weise:

Die durch Abdunsten des Äthers konzentrierte ätherische Lösung wurde in einen Wasser enthaltenden Rundkolben gegossen. Leitet man nach dem Erhitzen des Kolbens einen starken Wasserdampfstrom ein, solange bis eine Probe des Destillats keinen Naphthalingeruch mehr besitzt und nach dem Abdampfen des Wassers keine feste Substanz hinterläßt, so scheidet sich das Naphthalin aus dem Destillat in weißen Krystallen aus; Schmp. 80° nach dem Umkrystallisieren.

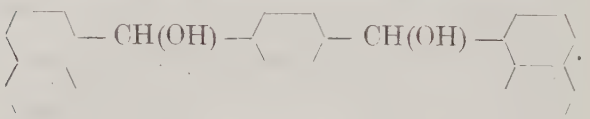
In dem Kolben blieb nach der Wasserdampfdestillation eine in Wasser unlösliche, schwach gelb gefärbte, harte Masse zurück. Dieselbe wurde fein gepulvert und getrocknet.

Dieses Rohprodukt (das vorläufig noch einen unscharfen Schmelzpunkt zeigte) wog 7 g. Es war in heißem Alkohol schwer löslich, in Ligroin so gut wie unlöslich, löste sich aber bei längerem Kochen

in Aceton. Auf Zusatz von Ligroin schied diese Lösung weiße Flocken aus; ebenso auf Zusatz von Wasser.

Dieses Produkt, welches, wie unten beschrieben, gereinigt wurde, gab bei direkter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure eine schöne intensiv blaue Färbung, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwand.

Di-α-naphthyl-terephthalylalkohol.



Durch Lösen in Aceton und Fällen mit Ligroin gelang nur eine unvollständige Krystallisation des oben beschriebenen Rohproduktes, und da eine größere Menge des Produktes auf diese Weise nicht krystallisiert zu erhalten war, wurde das Rohprodukt mit warmem Äther behandelt, wobei im ersten Augenblick eine Lösung, dann aber — beim Erkalten — eine Ausscheidung von schönen weißen Krystallen stattfand.

Nach dem Abfiltrieren und nochmaligem Umkrystallisieren schmolz das Produkt schließlich scharf bei 176°. Es war in Aceton, Chloroform und Eisessig löslich, in Alkohol und Benzol nur in der Hitze löslich, in Wasser und Ligroin dagegen unlöslich.

Die auf diese Weise erhaltene Substanz erwies sich als durchaus einheitlich. Es ist möglich — aber nicht erwiesen —, daß sich auch kleine Mengen des stereomeren Produktes gebildet haben, aber in der ätherischen Mutterlauge zurückgehalten wurden.

Die Substanz wurde drei Stunden im Abderhaldenschen Vakuumtrockenapparat unter Erwärmen

mittels Toluoldämpfen (also bei 111°) getrocknet und dann analysiert:

0,1499 g Subst. gaben 0,4721 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.

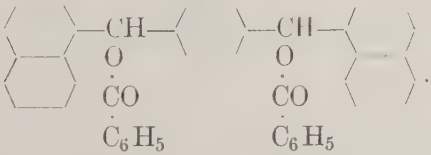
Ber. für $C_{28}H_{22}O_2$:	Gefunden:
C 86,17	86,10 %
H 5,64	5,66 „

Der Di-α-naphthyl-terephthalylalkohol gibt auch nur in Spuren mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe schöne, sehr intensive, blaue Färbung, die schon bei dem Rohprodukte bemerkt wurde.

Das Carbinol kann aus seiner Lösung in Benzol durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure vollkommen ausgeschüttelt werden. Die Konstitution ist die oben angegebene.

Die Anwesenheit der zwei Alkoholgruppen wurde durch Benzoylierung der Verbindung bewiesen.

Dibenzoyl-di-α-naphthyl-terephthalyl-alkohol.



Die Benzoylierung wurde unter vollkommenem Ausschluß von Wasser nach der Claisenschen Methode ausgeführt.

1 Mol. Di-α-naphthyl-terephthalylalkohol wurde in Benzol gelöst und mit 2 Mol. Benzoylchlorid versetzt, nachdem 2 Mol. geglühte Pottasche zugegeben waren.

Hierauf wurde das Gemisch eine halbe Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Beim

Erkalten schied sich das Benzoylprodukt aus, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmp. 185° zeigte und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

0,1680 g Subst. gaben 0,5193 g CO_2 und 0,0829 g H_2O.

Ber. für $C_{42}H_{30}O_2$:	Gefunden:
C 84,21	84,30 %
H 5,08	5,52 „

Das Produkt war in Äther, Aceton und Chloroform löslich, in Ligroin unlöslich.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1909 und Wintersemester 1909/10 im organisch-chemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin auf Veranlassung und unter Leitung des Assistenten Herrn Prof. Dr. H. Simonis ausgeführt.

Dem Vorsteher des genannten Laboratoriums, Herrn Geheimrat Prof. Dr. C. Liebermann, spreche ich hiermit für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank aus.

Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn Privatdozenten Prof. Dr. H. Simonis für die Überlassung des Themas und die unentwegte Unterstützung bei der Bearbeitung desselben verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Romano Bardelli, Sohn des Architekten Carlo Bardelli und seiner Gattin Giuseppina, geb. Trolli, katholischer Religion, bin am 2. Juli 1883 als italienischer Staatsangehöriger in Slatina (Olt) geboren.

Nach einer 12-jährigen Vorbildung für das Universitätsstudium habe ich im Jahre 1903 das Reifezeugnis einer Oberrealschule erworben. Von 1903 bis 1906 war ich an der Technischen Hochschule zu Berlin immatrikuliert, wo ich Chemie studierte, und von 1907—1910 an der Universität Berlin.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren: Erdmann †, Grunmach, Häntschel, Hirschwald, van 't Hoff, v. Knorre, Koch, Liebermann, Miethe, Paalzow, Riehl, Simmel, Simonis, Warburg, Wedding, Wichelhaus, Witt.

Ihnen allen werde ich stets zu größtem Danke verpflichtet sein.